

PCT/SE 00 / 0 1 1 5 2

14/12

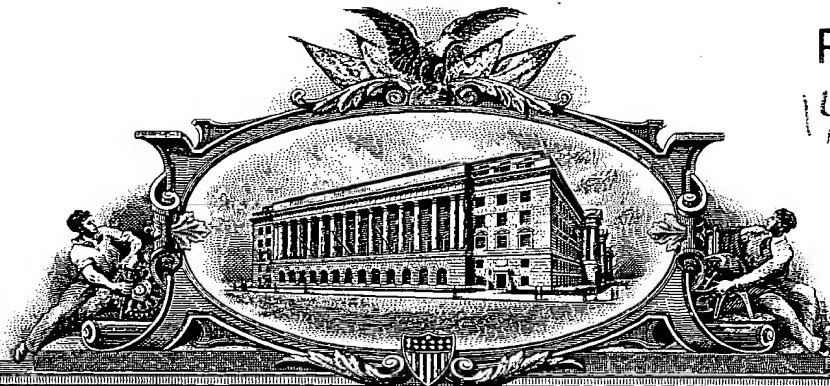
02-08-2000

REC'D 15 AUG 2000

WIPO

PCT

PA 275351



# THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

SE00/01152

July 14, 2000

4

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/138,053

FILING DATE: June 08, 1999



By Authority of the  
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

*W. Montgomery*  
W. MONTGOMERY  
Certifying Officer

R/PROV

FORM 20 - 12/97

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 37 CFR 1.53 (c).

BOX PROVISIONAL APPLICATION  
Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

66/80/90

|   |                      |   |   |
|---|----------------------|---|---|
| Docket Number: AWA-043Xq800   |                      | Type a Plus sign (+)<br>inside this box →       | +   |
| INVENTOR(s)/APPLICANT(s)  |                      |   |   |
| LAST NAME   | FIRST NAME           | MIDDLE INITIAL                                  | RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE<br>OR FOREIGN COUNTRY) |
| Skarping  | Gunnar               |   | Stenåldersvagen 17, 226 54 Lund, SWEDEN                 |
| Dalene  | Marianne             |   | Stenåldersvagen 17, 226 54 Lund, SWEDEN                 |
| <input type="checkbox"/> Additional Inventors are being named on Page 2 attached.   |                      |   |   |
| TITLE OF THE INVENTION (280 characters max)   |                      |   |   |
| SAMPLING DEVICE   |                      |   |   |
| CORRESPONDENCE ADDRESS  |                      |   |   |
| WEINGARTEN, SCHURGIN, GAGNEBIN & HAYES LLP<br>Ten Post Office Square<br>Boston, Massachusetts 02109                                       |                      |   |   |
| STATE: Massachusetts  | ZIP CODE: 02109      | COUNTRY: United States                          |   |
| ENCLOSED APPLICATION PARTS (CHECK ALL THAT APPLY)   |                      |   |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Specification   | Number of pages [20] | <input type="checkbox"/> Small Entity Statement |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Drawing(s)  | Number of sheets [1] | <input type="checkbox"/> Other (specify)        |   |
| METHOD OF PAYMENT (CHECK ONE)   |                      |   |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> A check in the amount of \$150.00 is enclosed to cover the Provisional Filing Fee                     |                      |   |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees and credit Deposit Account Number 23-0804 |                      |   |   |

jc541 U.S. PTO  
60/138053

06/08/99

Respectfully submitted,

SIGNATURE Charles L. Gagnebin III

DATE 6-8-99

TYPED or PRINTED NAME Charles L. Gagnebin III REGISTRATION NO. 25,467  
PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY

Express Mail No: EL231112838US

CLG:mes/205970

PROVTAGNINGSANORDNINGUPPFINNINGENS OMRÅDE

- Föreliggande uppfinning hänför sig till en anordning och ett förfarande för provtagning för analys av isocyanater, aminoisocyanater, aminer, isotiocyanater och karboxylsyror som förekommer i både gas- och partikelfas i ett luftflöde.

TEKNISK BAKGRUND

- Polyuretan (PUR)-produkter är allmänt förekommande inom industrin, framförallt vid tillverkning och hantering av polyuretanskum, -elaster, -lim och -lack. Polyuretan framställs genom reaktion mellan ett difunktionellt isocyanat och en polyfunktionell alkohol. Polyuretanets tillfredsställande tekniska egenskaper har medfört att användningen och användningsområdena ökat kraftigt under det senaste decenniet. I samband med termisk nedbrytning av polyuretaner kan emellertid isocyanater, aminoisocyanater och aminer bildas, och extremt höga halter kan återfinnas i luft, t ex vid svetsning i bilplåt.
- I samband med t ex termisk bearbetning av billack har utöver de kända typerna av isocyanat även nya typer av alifatiska isocyanater påvisats. Huvuddelen av de bildade isocyanaterna har visat sig representeras av s k lågmolekylära isocyanater. Särskilt höga halter av isocyanater kan förekomma under korta perioder (exponeringstoppar), såsom är fallet vid t ex svetsning. Av alla hälsovådliga ämnen på gränsvärdeslistan har isocyanater det lägsta tillåtna halterna. Exponering för denna nya typ av isocyanater har tidigare inte varit känd. Isocyanater i både gas- och partikelfas har påvisats i samband med svetsning, slipning och kapning av lackerad bilplåt, och höga halter av respirabla partiklar innehållande isocyanater har påvisats. I termiska nedbrytningsprodukter av lacke-

Express Mail Number

EL231112838US

0138053-060899

rad bilplåt har man bl a påvisat metylisocyanat (MEC),  
 etylisocyanat (EIC), propylisocyanat (PIC), fenyliso-  
 cyanat (PhI), 1,6-hexametylendiisocyanat (HDI), isofo-  
 ron-  
 diisocyanat (IPDI), 2,4- och 2,6-toluendiisocyanat (TDI)  
 5 och 4,4-metylendifenylldiisocyanat (MDI).

Vid termisk nedbrytning av fenol/formaldehyd/urea-  
 (FFU)-plast bildas isocyanatsyra och metylisocyanat.  
 FFU-plast används bl a i trälim och som bindemedel i  
 mineralull (och bakelit), vilket är vanligt förekommande  
 10 som isolering till ugnar inom industrin och i hushåll.  
 Nya användningsområden inom vilka exponering för isocya-  
 nater påvisats är vid lödning och bearbetning av krets-  
 kort inom elektronikindustrin, vid svetsning, slipning  
 och skärning av lackerad plåt inom bilindustrin och vid  
 15 svetsning av lackerade kopparrör. Isocyanaterna har  
 varierande giftighet för organismen beroende på deras  
 kemiska och fysikaliska form. På grund av detta är de  
 hygieniska gränsvärdena extremt låga i alla länder. För  
 den utsatte personen varierar exponeringshalterna av iso-  
 20 cyanater kraftigt vid olika arbetsmoment under en arbets-  
 dag och vid haverier. Ett särskilt problem är termiska  
 nedbrytningsprodukter från PUR, då nya och helt okända  
 isocyanater bildas, vilkas giftighet ännu inte analyse-  
 rats på ett tillfredsställande sätt. Vidare har de allt-  
 25 mer förfinade mätmetoderna avslöjat exponering för iso-  
 cyanater vid allt fler inom industrin förekommande  
 arbetsmoment.

Sammanfattningsvis finns det ett flertal arbetsmo-  
 ment inom en mångfald arbetsområden där personer dagligen  
 30 utsätts för eller riskerar att utsättas för exponering  
 för isocyanater i varierande omfattning. Med tanke på  
 isocyanaternas fruktade benägenhet att orsaka luftvägs-  
 sjukdomar och att det bland polyuretanets termiska ned-  
 brytningsprodukter även finns en del cancerframkallande  
 35 ämnen, t ex 2,4-toluendiamin (TDA) och 4,4-metylendiamin  
 (MDA) samt MOCA, är det av mycket stor betydelse att på  
 ett tillförlitligt, känsligt och snabbt sätt mäta den

60138053-060899

eventuella förekomsten av isocyanater, men även andra hälsovådliga nedbrytningsprodukter, i miljöer där risk anses föreligga.

På grund av isocyanaternas höga reaktivitet gentemot ämnen innehållande aktivt väte, är flertalet utnyttjade metoder för mätningar i luftflöden baserade på derivatisering i samband med provtagningen i syfte att skydda isocyanatgruppen och möjliggöra en selektiv isocyanatbestämning. Ett flertal reagens och metoder har presenterats för bestämningen av isocyanater. Information rörande isocyanaternas reaktionshastighet är emellertid begränsad, och förluster på grund av närvaron av interfererande ämnen har redovisats för t ex 1-(2-metoxifenyl)piperazin(2M) och MAMA som derivatiseringsreagens för 2,4- och 2,6-TDI. En av föreliggande uppfinnare nyutvecklad metod har ett flertal fördelar i jämförelse med ovannämnda MAMA-metod. Denna nya metod, benämnd DBA-metoden på grund av utnyttjandet av di-n-butylamin som reagens, möjliggör analys av flera nya typer av isocyanater och har föreslagits som en internationell ISO-referensmetod. DBA-metoden är baserad på uppsamling av isocyanater i skimpingerflaskor innehållande DBA i toluen och med ett seriekopplat filter beläget efter impingerflaskan i flödesriktningen. Vid ett provtagningsförfarande sätts DBA-lösning och toluen till en impingerflaska. Därefter kalibreras provflödet. Ett luftflöde sugas genom ett i reagenslösningen nedsänkt rör, och isocyanater i luftflödet reagerar med DBA i lösningen. Ej reagerade gasformiga isocyanater som passerat lösningen sugas genom ett i anslutning till suganordningen anordnat, reagensförsedd filter. I detta filter binds sålunda isocyanater som ej reagerat med reagenslösningen in. Efter utförd provtagning överförs DBA-lösningen med inbundna isocyanater samt sätts filtret till ett och samma provrör för vidare transport till ett analyssteg. Impingerflaskor innehållande 10 ml 0,01 mol DBA i toluen har använts. Deuteriummärkta isocyanat-DBA-derivat sätts till proverna och används som

S0138053-060899

internstandarder. Karbamatestrar bildas genom att 2 ml 5 M NaOH, 10 µl pyridin och 50 µl etylklorofomat sätts till proverna. Den s k DBA-metoden har testats med avseende på isocyanater i samband med sprutlackering med två typiska biuret- och isocyanuratadukter, HDI, IPD, polymer-MDI, TDI och termiska nedbrytningsprodukter från PVR-plast. Höga reaktionshastigheter för reaktionen mellan isocyanaterna och DBA har observerats, och metoden är inte känslig med avseende på interfererande ämnen. På grund av att DBA är lätt att eliminera i samband med upparbetningen av provet, underlättas den efterföljande kromatografiska bestämningen, varigenom användning av höga halter av reagenset möjliggörs. Inför den kromatografiska bestämningen separeras den organiska fasen och indunstras till torrhet. Återstoden löses upp i 500 µl acetonitril, varefter lösningen injiceras i ett väteskekromatografi (LC-masspektrometri (MC) system.

Andra använda metoder för isocyanatbestämning är behäftade med ett antal nackdelar. Bland annat kan t ex inte isocyanater som förekommer i både gasfas och i partikelfas i luftflödet bindas till reagenset på ett tillfredsställande sätt. Isocyanater som befinner sig på och/eller inuti partiklar, t ex damm, blir ej fullt tillgängliga vid analysen, utan kommer att polymeriseras till en typ av plastklump. Vidare är reagensets reaktion med isocyanater långsam och påverkas negativt av interferenser från andra närvarande ämnen. Dessutom är den minimala provtagningsvolymen ca 0,5 l luft, och det med hjälp av en batteridrivna luftpump erhållna luftflödet uppgår vanligtvis till ca 1 l/min. Vidare kräver konventionella provtagningsanordningar manuell tillsättning av lösningsmedel och reagens samt manuell isärtagning för överföring av reagensvätska och filter med bundna isocyanater till det slutliga analysprovröret. En annan nackdel är att en dylik provtagningsanordning kan manipuleras för avsiktligt åstadkommande av falska resultat.

Sålunda föreligger det ett starkt behov av en förbättrad anordning och ett förbättrat förfarande för provtagning med avseende på isocyanater, men även andra hälsovådliga produkter, såsom aminoisocyanater, aminer, isotiocyanater och karboxylsyror, på ett snabbt, tillförlitligt, exakt och manipuleringsäkert sätt.

#### SAMMANFATTNING AV UPPFINNINGEN

Ändamålet med föreliggande uppfinning är att eliminera ovannämnda problem och åstadkomma en anordning och ett förfarande för förbättrad provtagning i ett luftflöde för analys av isocyanter, aminoisocyanter, aminer, isotiocyanater och karboxylsyror som förekommer i både gas- och partikelfas.

Detta ändamål uppnås enligt uppfinningen med hjälp av en anordning respektive ett förfarande av inledningsvis nämnt slag, vilka har de i de efterföljande patentkraven 1 respektive 20 angivna särdragen. Föredragna utföringsformer av provtagningsanordningen respektive förfarandet framgår av de underordnade patentkraven.

I en aspekt hänför sig föreliggande uppfinning till en provtagningsanordning för analys av ämnen förekommande i både gas- och partikelfas i ett luftflöde.

I en annan aspekt hänför sig uppfinningen till ett förfarande för provtagning i ett luftflöde med hjälp av provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning.

I en ytterligare aspekt hänför sig föreliggande uppfinning till en kit innehållande en uppsättning av flera provtagningsanordningar innehållande olika reagens för provtagning av olika ämnen i ett luftflöde, vilket preciseras i kravet 17.

I ännu en aspekt hänför sig föreliggande uppfinning till ett förfarande för bindning av ett reagens till en yta, företrädesvis till en yta i en adsorptionsanordning 1 och en filteranordning 2 i provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning, vilket preciseras i kravet 18.

5013053-060809

# KORT BESKRIVNING AV RITNINGARNA

I fig 1 visas schematiskt en föredragen provtagningsanordning enligt föreliggande uppfinning.

I fig 2 visas schematiskt en alternativ utföringsform av provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning.

I fig 3 visas schematiskt en ytterligare alternativ utföringsform av provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning.

## 10 BESKRIVNING AV FÖREDRAGNA UTFÖRINGSFORMER

Föreliggande uppfinning är bland annat baserad på ett nytt förfarande för immobilisering av reagens i form av flyktiga primära och sekundära aminer på en yta. Eftersom ett flertal sådana användbara reagens är flyktiga, är behovet stort av att kunna immobilisera eller stabilisera reagens på ytor, t ex i adsorptionsanordningar av olika slag, på ett sådant sätt att reagensets flyktighet reduceras medan dess reaktivitet bibehålls. Detta problem har av föreliggande uppfinnare lösts genom att först blanda reagenset ifråga med en karboxylsyra. Karboxylfunktionen i blandningen åstadkommer då stabilitet för reagenset. Den primära eller sekundära aminen föreligger i överskott i förhållande till karboxylsyran. Därefter bringas denna blandning i kontakt med den yta på vilken reagenset är avsett att vara immobiliserat eller belagt, t ex på insidan av rör eller på partiklar eller kulor av olika slag. Blandningen adsorberas delvis på grund av ytspänningen fysikaliskt på ytan såsom en beläggning, och det annars flyktiga reagenset hålls på plats och kan utöva sin aktivitet. Vilka karboxylsyror som helst kan användas för att bidra med karboxylsyrafunktionen, t ex både envärda och flervärda, mättade och omättade, men vid en föredragen utföringsform används myrsyra ( $\text{HCOOH}$ ), ättiksyra ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) eller propionsyra ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ). Kombinationer av en eller flera olika karboxylsyror är också användbara.

663090-650810



Den primära eller sekundära aminen som utgör reagens kan vara vilken som helst som i fri form är flyktig och som har en molekylvikt understigande 300. Di-n-butylamin (DBA) är särskilt föredragen vid analys av isocyanater och aminoisocyanater. Andra exempel på användbara aminer är andra dialkylaminer som uppfyller ovannämnda krav på molekylvikt.

Det här angivna uttrycket "primär eller sekundär amin" omfattar även en amin som utöver amingruppen kan innehålla en eller flera andra funktionella grupper som kan underlätta immobiliseringen och/eller adsorptionen av och reaktionen med provämnet. Exempel på sådana aminer är alkanolaminer, t ex etanolamin.

De ämnen för vilka provtagning skall äga rum med hjälp av förfarandet och provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning är först och främst isocyanater, aminoisocyanater och aminer, men även isotiocyanater och karboxylsyror kan komma ifråga. Såsom angetts ovan förekommer ofta dessa ämnen i både gas- och partikelfas, vilket tidigare har försvårat genomförandet av en tillförlitlig analys. Vidare är många av dessa föreningar flyktiga och så reaktiva att de inte kan underkastas provtagning utan att kemiskt förändras.

Provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning inbegriper en adsorptionsanordning 1 som vid en föredragen utföringsform, såsom visas i Fig 1, är väsentligen långsträckt, helst rörformig eller ihåligt cylindrisk, med ett förhållande mellan längd och innerdiameter av mer än 5, företrädesvis ca 10. Ett sådant adsorptionsrör, även benämnt "denuder", kan ha en längd av 1 cm till 1 m och en innerdiameter av 0,1 mm till 1 cm. Adsorptionsanordningen 1 kan vara tillverkad av plast eller något annat material med låg vikt. Vid den föredragna utföringsformen med en rörformig adsorptionsanordning 1 är reagenset belagt eller immobiliserat på rörets innerväggar i blandning med karboxylsyra.

60138053-060800

Vid användning av provtagningsanordningen bringas provluft innehållande ämnet som skall analyseras att passera genom adsorptionsanordningen 1, varvid merparten av ämnet i gasfas först adsorberas på och därefter reagerar med det på rörväggarnas insidor immobiliserade reagenset. Den andel av ämnet som är bundet på och eller i partiklar passerar dock genom adsorptionsanordningen 1 tillsammans med en liten mängd av ämnet i gasfas som inte adsorberats.

Vid en annan utföringsform kan adsorptionsanordningen 1 utgöras av en bädd eller skiva av packade partiklar, t ex av glas, kiseldioxid eller plast, till vilka reagenset immobiliserats såsom beskrivits ovan. Dimensionerna för denna bädd är inte kritisk, men den är företrädesvis utformad som en platt cylinder.

Provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning inbegriper även en filteranordning 2, som inte är kritisk vad beträffar dimensionerna, men som företrädesvis är utformad som en huvudsakligen platt cylinder med en innerdiameter som är större än eller lika med den för adsorptionsanordningen 1. Filteranordningen kan vara av vilken typ som helst som åstadkommer separation av partikelfas och gasfas i flödet, och utgörs t ex av ett glas- eller plastmaterial med en pordiameter av ca 0,1-20  $\mu\text{m}$ , företrädesvis 0,3-0,5  $\mu\text{m}$ , och helst ca 0,4  $\mu\text{m}$ . Filteranordningen 2 är impregnerad med immobiliserat reagens på samma sätt som adsorptionsanordningen 1. Ämnen som föreligger i fast fas, dvs på eller i partiklar, i det passerande luftflödet löses upp från partiklarna i filteranordningen 2 och reagerar där med immobiliserat reagens. I fallet med DBA som reagens för reaktion med och inbindning av isocyanater, aminoisocyanater och aminer sker bindningsreaktionen omedelbart och påverkas inte av interfererande ämnen i provet.

Provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning inbegriper även en pump- eller suganordning 3 som kan vara av vilken typ som helst som åstadkommer erfor-

60138053-060899

derlig passage av luftflödet genom provtagningsanordningen, men är företrädesvis en suganordning i form av ett vakuumrör eller en displacementspump, såsom en slangpump, membranpump, sprutpump eller pump av kugghjulstyp.

5 Denna är vid den föredragna utföringsformen företrädesvis arrangerad i nedre änden av provtagningsanordningen, dvs efter filteranordningens 2 ände för utlopp av luftflöde. Dessutom bör pump- eller suganordningen 3 inte vara integrerad i provtagningsanordningen, utan bör kunna utnyttjas mer än en gång i fallet med en provtagningsanordning

10 av engångstyp. Vidare bör den vara försedd med en mätanordning för fastställande av önskvärd mängd luft som skall sugas genom. Denna mängd luft styrs av det tillåtna gränsvärdet för ämnet ifråga. Pump- eller suganordningen

15 3 kan dessutom vara anpassad så att passagen av luftflöde styrs på ett sådant sätt att ett konstant luftflöde uppnås under provtagnings tiden.

Såsom visas i fig 1 är vid en föredragen utföringsform av provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning adsorptionsanordningen 1, filteranordningen 2 och

20 pump- eller suganordningen 3 arrangerade på så sätt att filteranordningen 2 är anordnad mellan adsorbentanordningen 1 och pump- eller suganordningen 3. Vidare är adsorptionsanordningen 1 vid denna föredragna utföringsform ett cylindriskt adsorbentrör (denuder) med reagens immobiliserat eller belagt på rørets innerväggar. Vid

25 drift passerar luft in genom ett inlopp 6 för luftflöde, genom adsorbentrøret 1 och därefter genom filteranordningen 2 innan luftflødet strömmar ut genom ett utlopp 7 för luftfløde i anslutning till filteranordningens 2

30 nedre ände. Vid den mest föredragna utföringsformen sugas ett luftfløde innehållande isocyanater, aminoisocyanater, isotiocyanater, aminer och/eller karboxylsyror genom provtagningsanordningen, vars adsorbentrør 1 och filteranordning 2 är impregnerade med di-n-butylamin (DBA).

35 Huvuddelen av dessa ämnen i gasfas adsorberas i och reagerar med reagenset i adsorptionsrøret 1, medan huvud-

00000-06000

delen av dessa ämnen i partikelfas adsorberas i och reagerar med reagenset i filteranordningen 2.

Vad gäller aminer i luftflödet sker däremot ingen reaktion med reagenset, utan aminerna bildar jonpar med karboxylsyror i beläggningen bestående av blandningen av reagens och karboxylsyror, varigenom ett salt bildas.

I fig 2 visas en alternativ utföringsform av provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning. Enda skillnaden gentemot provtagningsanordningen i fig 1 är att adsorptionsanordningen 1 och filteranordningen 2 har inverterats, vilket innebär att vid genomsugning av ett luftflöde adsorberas först huvuddelen av ämnet i partikelfas, varefter huvuddelen av ämnena i gasfas adsorberas.

Provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning inbegriper dessutom en reagensbehållare 4. Reagensbehållaren 4 innehåller samma reagens som är immobiliserat i blandning med karboxylsyra i adsorbentanordningen 1 och filteranordningen 2. I reagensbehållaren 4 saknas dock karboxylsyra, och reagenset kan vara mer eller mindre löst i ett organiskt lösningsmedel, t ex toluen eller acetonitril, dock ej i alkohol. Reagensbehållaren 4 är inte kritisk vad beträffar utformningen, men är föredragsvis rörformig och anordnad parallellt med adsorptionsröret 1. Alternativt kan reagensbehållaren 4 vara koncentriskt anordnad i förhållande till adsorptionsröret 1 och sålunda omsluta detta. Vidare kan reagensbehållaren 4 alternativt vara ansluten till filteranordningen 2. Vid den föredragna utföringsformen är emellertid reagensbehållaren 4 ansluten till den rörformiga adsorbentanordningen 1. När ett önskat luftflöde passerat genom provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning, stängs inloppet 6 för luftflöde och utloppet 7 för luftflöde med hjälp av lämpliga konventionella tillslutningsanordningar. På så sätt åstadkoms ett slutet system, i vilket emellertid en liten mängd ej adsorberat ämne i både gasfas och partikelfas vanligtvis finns kvar. För

möjliggörande av en fullständig och exakt analys av ämnet som skall analyseras, t ex isocyanater, släpps reagenset från reagensbehållaren 4 in i detta slutna system och reagerar med ovannämnda ej reagerade ämne. Företrädesvis 5 sker detta i hög grad automatiskt när provtagningsanordningen tillslutits, men kan även ske manuellt med hjälp av ett utanpå provtagningsanordningen anordnat reglage. Överföringen av reagens kan t ex ske automatiskt i det moment då provtagningsanordningen efter provtagningen tas 10 loss från sitt läge, t ex någon form av infästning. Mängden reagens i reagensbehållaren 4 är naturligtvis i överskott i förhållande till den beräknade mängden av ej reagerat ämne i ovannämnda slutna system.

Reagensbehållaren 4 kan vara integrerad i provtagningsanordningen eller vara löstagbart anordnad. En omkopplingsanordning 5 belägen mellan reagensbehållaren 4 och adsorptionsanordningen 1 eller filteranordningen 2 kan utgöras av vilken konventionell öppnings- och stängningsbar ventil som helst som ombesörjer överföring av 20 reagens till adsorptionsanordningen 1 och filteranordningen 2.

Såsom nämnts ovan kan den del av provtagningsanordningen som inbegriper adsorptionsanordningen 1 och filteranordningen 2 vara tillverkad i ett enda stycke. På så 25 sätt tillhandahålls en lätthanterlig, spillsäker och svärmanipulerbar provtagningsanordning för exakt mätning av mängden av ett särskilt ämne i ett luftflöde. Provtagningsanordningen kan dessutom med lätthet förvaras i fickan, och kan på ett enkelt och i säkerhetssynpunkt 30 fördelaktigt sätt skickas vidare för slutlig analys, t ex med hjälp av vätskekromatografi och masspektrometri.

I det fall då provtagningsanordningen för provning skall förvaras så lång tid att det i adsorptionsanordningen 1 och filteranordningen 2 immobiliserade reagensets 35 stabilitet äventyras, kan immobiliseringen i stället ske nära inpå provtagningen genom att blandningen av reagens och karboxylsyra sätts till anordningarna 1 och

2, dock så pass långt i förväg att fullständig beläggning och immobilisering hinner äga rum. Denna så kallade aktivering av provtagningsanordningen kan ingå som ett valfritt steg vid provtagningsförfarandet, framför allt när instabila reagens utnyttjas, t ex för mätning av aldehyder. Blandningen kan före aktiveringssteget förvaras i en särskild behållare ansluten till provtagningsanordningen, och tillsättningen kan ske via en omkopplingsanordning, t ex en ventil, som kan styras manuellt eller mer eller mindre automatiskt.

Vid förfarandet för provtagning enligt föreliggande uppfinning placeras eller hålls provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning, vilken provtagningsanordning framställts enligt det ovan beskrivna förfarandet för immobilisering av reagenset, på det ställe där provtagning av luftflödet skall äga rum för analys av det specifika ämnet ifråga. Pump- eller suganordningen 3 ställs in på ett önskat flöde beroende på det tillåtna gränsvärdet för ämnet som skall analyseras.

Med hjälp av föreliggande uppfinning kan sålunda totalmängden av ämnet ifråga i luftflödet kvantitativt bestämmas på ett tidigare ej möjligt sätt. Om så är önskvärt, kan mängden av ämnet i gasfasen bestämmas separat, liksom mängden av ämnet i partikelfasen. Oftast är det emellertid av störst intresse att samtidigt bestämma totalmängden av ämnet i både gas- och partikelfasen, vilket uppnås med den föredragna utföringsformen av föreliggande uppfinning.

Provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning kan även utnyttjas för direkt bestämning av ämnet i fråga, varvid t ex en färgindikator bringas i kontakt med det reagerade ämnet i eller i anslutning till provtagningsanordningen.

EXEMPEL

Vid ett försök med en utföringsform av provtagningsanordningen enligt föreliggande uppfinning utnyttjades en adsorptionsanordning (1) baserad på ett denuderrör, medan  
5 filteranordningen (2) utgjordes av ett glasfiberfilter av typ A/E (SKC, PA, USA) med en diameter av 13 mm, en tjocklek av 1 mm och en porstorlek av 0,3  $\mu$ m. Denuderröret och filtret hade i förväg impregnerats med 100 respektive 50  $\mu$ l reagenslösning, som beretts genom att  
10 0,5 ml ren di-n-butylamin (DBA) och 0,5 ml koncentrerad ättiksyra under omröring satts till 5 ml toluen. Efter tillsättning av denna reagenslösning till denuderröret respektive filtret fick lösningsmedlet avdunsta. Filtret i provtagningsanordningen är placerat i en filterhållare  
15 av teflon (Millipore Swinnex 13, Milford, MA, USA).

En reagensbehållare innehållande ren DBA i toluen är ansluten till denuderröret i provtagningsanordningen via en konventionell ventil. Vid ett försök placerades kända  
20 mängder isocyanater, dvs 0,3  $\mu$ g fenylisocyanat, 0,3  $\mu$ g hexametylendiisocyanat och 0,4  $\mu$ g toluendiisocyanat, i glasrör framför inloppet till provtagningsanordningen. Luft sögs genom provtagningsanordningen med hjälp av en konventionell membranpump med ett flöde av ca 0,2 liter/min. Efter 2 min värmdes provtagningsanordningen  
25 med en varmluftspistol, och efter en total provtagnings-tid av 4 min avslutades försöket. DBA och toluen i reagensbehållaren släpptes genom ventilen in i denuderröret för reaktion med ej reagerade isocyanater i denuderröret och filtret. Det till denuderröret och filtret  
30 satta toluenet löser upp reaktionsprodukten som bildas när isocyanaterna reagerat med DBA, varför denna reaktionsprodukt helt och hållet befinner sig i lösning i provtagningsanordningen, dvs finns varken kvar immobiliserat på denuderrörets innerväggar eller på filtrets  
35 yta. När så skett sätts en fastställd mängd intern standard i form av deuteriummärkta isocyanater till

provtagningsanordningen, vars inlopp och utlopp därefter försluts inför vidare transport för laboratorieanalys.

- Inför laboratorieanalysen öppnades provtagningsanordningen, och den där befintliga DBA-lösningen innehållande ovannämnda reaktionsprodukt överfördes till ett annat provrör. Därefter eliminerades toluenet genom indunstning, följt av tillsättning av 0,5 ml acetonitril. Proverna var därefter färdiga för analys med vätskekromatografi (LC) kopplad till masspektrometri (MS).
- 5 Separationen av de olika isocyanatreaktionsprodukterna ägde rum med hjälp av LC-teknik och MS-detektion. Masspektrometern var kopplad i serie efter ett LC-system. En kolonn av typ Hypersil C<sub>18</sub> utnyttjades.
- 10

- Isocyanaterna detekterades genom att  $[M+1]^+$ -joner för DBA-derivaten övervakades. Ur förhållandena mellan ytorna för intern standard och prov erhöles kalibreringskurvor, från vilka mängden isocyanat i provet bestämdes. Detektionsgränserna är ca 0,2 µg per isocyanat och prov.
- 15

- Vid det utförda försöket visade det sig att isocyanaterna uppsamlades i provtagningsanordningen i ett utbyte av  $100 \pm 10\%$ .
- 20

663090-ES08E105



## PATENTKRAV

1. Provtagningsanordning för analys av ett ämne som  
5 är valt från den grupp som består av isocyanater, amino-  
isocyanater, isotiocyanater, aminer och karboxylsyror och  
som förekommer i både gas- och i partikelfas i ett luft-  
flöde avsett att passera genom provtagningsanordningen,  
k ä n n e t e c k n a d därav, att den inbegriper  
10 a) en adsorptionsanordning (1) för passage av luftflö-  
det och försedd med en beläggning av en blandning av ett  
reagens i form av primära eller sekundära aminer och en  
karboxylsyra för adsorption av och reaktion med ämnet i  
luftflödets gasfas,  
15 b) en filteranordning (2) för passage av luftflödet och  
försedd med blandningen av reagens och karboxylsyra för  
adsorption av och reaktion med ämnet i luftflödets parti-  
kelfas, och  
c) en reagensbehållare (4) innehållande reagenset,  
20 varvid reagensbehållaren (4) är ansluten till ad-  
sorptionsanordningen (1) och/eller filteranordningen (2)  
via en omkopplingsanordning (5) för överföring av reagens  
till dessa och reaktion däri med ej reagerat ämne.
2. Provtagningsanordning enligt kravet 1, k ä n -  
25 n e t e c k n a d därav, att adsorptionsanordningen (1)  
är rörformig i luftflödesriktningen, varvid förhållandet  
mellan längd och innerdiameter är mer än 5, företrädesvis  
ca 10.
3. Provtagningsanordning enligt kravet 2, k ä n -  
30 n e t e c k n a d därav, att adsorptionsanordningens (1)  
innerväggar är belagda med blandningen av reagens och  
karboxylsyra.
4. Provtagningsanordning enligt något av de före-  
gående kraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att  
35 blandningen innehåller en eller flera olika karboxyl-  
syror, företrädesvis myrsyra, ättiksyra eller propion-  
syra, eller en kombination därav.

SOL 30053-050000

5. Provtagningsanordning enligt något av föregående krav, k ä n n e t e c k n a d därav, att reagenset är di-n-butylamin (DBA).

5 6. Provtagningsanordning enligt kravet 1, k ä n - n e t e c k n a d därav, att de primära eller sekundära aminerna är flyktiga i obunden form och har en molekylvikt vardera av mindre än 300.

10 7. Provtagningsanordning enligt kravet 1, k ä n - n e t e c k n a d därav, att adsorptionsanordningen (1) har en övre ände med ett inlopp (6) för luftflöde och en nedre ände som är ansluten till en övre ände hos filteranordningen (2) och varvid filteranordningen (2) har en nedre ände med ett utlopp (7) för luftflöde.

15 8. Provtagningsanordning enligt kravet 7, k ä n - n e t e c k n a d därav, att provtagningsanordningen är inverterad på så sätt att inloppet (6) för luftflöde är anordnat i filteranordningens (2) nedre ände och att utloppet (7) för luftflödet är anordnat i adsorptionsanordningens (1) övre ände.

20 9. Provtagningsanordning enligt kravet 1, k ä n - n e t e c k n a d därav, att den är försedd med en pump- eller suganordning (3) för åstadkommande av passage av luftflödet genom adsorptionsanordningen (1) och filteranordningen (2), och att den är ansluten till antingen  
25 adsorptionsanordningen (1) eller till filteranordningen (2).

30 10. Provtagningsanordning enligt kravet 9, k ä n - n e t e c k n a d därav, att pump- eller suganordningen (3) är ansluten till nedre änden av filteranordningen (2).

35 11. Provtagningsanordning enligt kravet 10, k ä n - n e t e c k n a d därav, att pump- eller suganordningen (3) är ett vakuumrör eller en displacementspump, företrädesvis en slangpump, membranpump, sprutpump eller pump av kugghjulstyp.

12. Provtagningsanordning enligt kravet 1, k ä n - n e t e c k n a d därav, att adsorptionsanordningen (1)

60138053-060899

utgörs av en kropp packad med partiklar belagda med blandningen av reagens och karboxylsyra.

13. Provtagningsanordning enligt kravet 1, k å n -  
n e t e c k n a d därav, att filteranordningen (2) är  
5 utformad som en väsentligen platt cylinder med en dia-  
meter som är större än eller lika med den för adsorp-  
tionsanordningen (1), att den inbegriper partiklar be-  
lagda med reagenset i blandning med karboxylsyra, och att  
den har en medelpordiameter av 0,1-20  $\mu\text{m}$ , företrädesvis  
10 0,2-2  $\mu\text{m}$ , och helst 0,4  $\mu\text{m}$ .

14. Provtagningsanordning enligt kravet 1, k å n -  
n e t e c k n a d därav, att reagensbehållaren (4) via  
omkopplingsanordningen (5) är ansluten till adsorptions-  
anordningen (1) eller filteranordningen (2) för automa-  
15 tisk överföring av reagens därtill efter avslutad prov-  
tagning och tillslutning av inloppet (6) respektive ut-  
loppet (7) för luftflöde för reaktion med i provtagnings-  
anordningen kvarvarande, ej reagerat ämne.

15. Provtagningsanordning enligt kravet 2, k å n -  
20 n e t e c k n a d därav, att reagensbehållaren (3) är  
anordnad såsom ett koncentriskt rör kring adsorptions-  
anordningen (2).

16. Provtagningsanordning enligt kravet 1, k å n -  
n e t e c k n a d därav, att adsorptionsanordningen 1  
25 och filteranordningen 2 är inneslutna i ett enhetligt  
hölje med tillslutningsbart inlopp (6) respektive utlopp  
(7) för luftflödet.

17. Kit inbegripande flera provtagningsanordningar  
enligt något av de föregående kraven för provtagning med  
30 avseende på flera av de olika ämnena samtidigt eller vid  
olika tidpunkter, varvid reagenset i respektive provtag-  
ningsanordning är valt med avseende på det ämne det skall  
reagera med i luftflödet.

18. Förfarande för immobilisering av flyktiga primä-  
35 ra och sekundära aminer, företrädesvis di-n-butylamin, på  
en yta, k å n n e t e c k n a t därav, att den flyktiga  
primära eller sekundära aminen blandas med en karboxyl-

syra, företrädesvis myrsyra, ättiksyra eller propionsyra, och att ytan därefter beläggs med den bildade blandningen.

5 19. Förfarande enligt krav 18, k ä n n e t e c k -  
n a t därav, att en eller flera olika primära och/eller  
sekundära aminer, företrädesvis di-n-butylamin, immobili-  
seras i en adsorptionsanordning (1) och/eller en filter-  
anordning (2) i en provtagningsanordning eller kit enligt  
något av kraven 1-17.

10 20. Förfarande för provtagning med avseende på ett  
ämne, som är valt från den grupp som består av isocya-  
nater, aminoisocyanater, isotiocyanater, aminer och  
karboxylsyror och som förekommer i både gas- och parti-  
kelfas i ett luftflöde, med hjälp av en provtagnings-  
15 anordning enligt något av kraven 1-17, k å n n e -  
t e c k n a t därav, att det inbegriper stegen att

bringa luftflödet att passera genom adsorptions-  
anordningen (1) och filteranordningen (2) med hjälp av  
pump- eller suganordningen (3) för adsorption och reak-  
20 tion däri av ämnet i både gasfas och partikelfas,  
att tillsluta provtagningsanordningens inlopp (6)  
och utlopp (7) efter passage av en bestämd volym luft,  
varvid omkopplingsanordningen (5) till reagensbehållaren  
(4) med automatik ombesörjer för överföring av reagenset  
25 däri till adsorptionsanordningen (1) och filteranord-  
ningen (2) för reaktion däri med kvarvarande, ej reagerat  
ämne, och att

slutligen underkasta provtagningsanordningen kvali-  
tativ och/eller kvantitativ analys,  
30 varvid eventuellt ett vid förfarandet inledande  
aktiveringssteg utförs, vid vilket blandningen av reagen-  
set och karboxylsyran sätts till adsorptionsanordningen  
(1) och filteranordningen (2) nära in på provtagnings  
början.

35 21. Förfarande enligt kravet 15, k å n n e -  
t e c k n a t därav, att isocyanater, aminoisocyanater,  
isotiocyanater, aminer och karboxylsyror adsorberas av

60136053-060899

22. Förfarande enligt kravet 16, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att ett luftflöde av 0,001-1 l/min,  
företträdesvis 10-100 ml/min, bringas att passera genom  
provtagningsanordningen.

[illegible]

## SAMMANDRAG

En provtagningsanordning för analys av ett ämne som är valt från den grupp som består av isocyanater, amino-isocyanater, isotiocyanater, aminer och karboxylsyror och som förekommer i både gas- och i partikelfas i ett luftflöde avsett att passera genom provtagningsanordningen beskrivs, varvid den inbegriper

- 5 a) en adsorptionsanordning (1) för passage av luftflödet och försedd med en beläggning av en blandning av ett reagens i form av primära eller sekundära aminer och en karboxylsyra för adsorption av och reaktion med ämnet i luftflödets gasfas,
- 10 b) en filteranordning (2) för passage av luftflödet och försett med blandningen av reagens och karboxylsyra för adsorption av och reaktion med ämnet i luftflödets partikelfas, och
- 15 c) en reagensbehållare (4) innehållande reagenset, varvid reagensbehållaren (4) är ansluten till adsorptionsanordningen (1) och/eller filteranordningen (2)
- 20 via en omkopplingsanordning (5) för överföring av reagens till dessa och reaktion däri med ej reagerat ämne.

663090-25032105

60138053-060899

FIG1

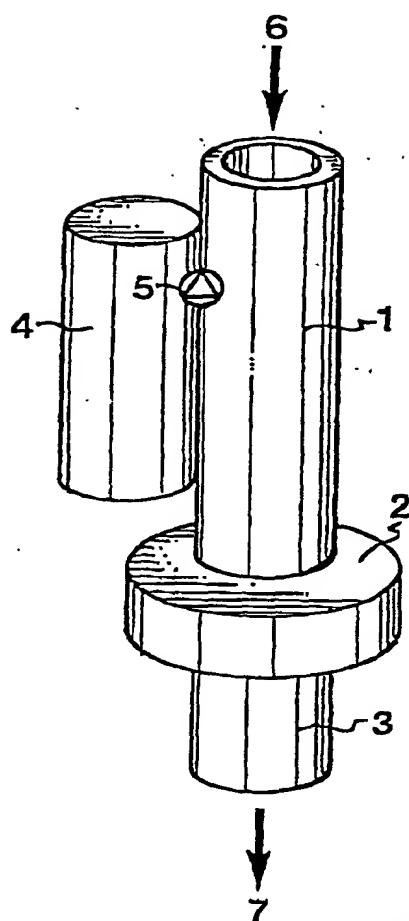


FIG2

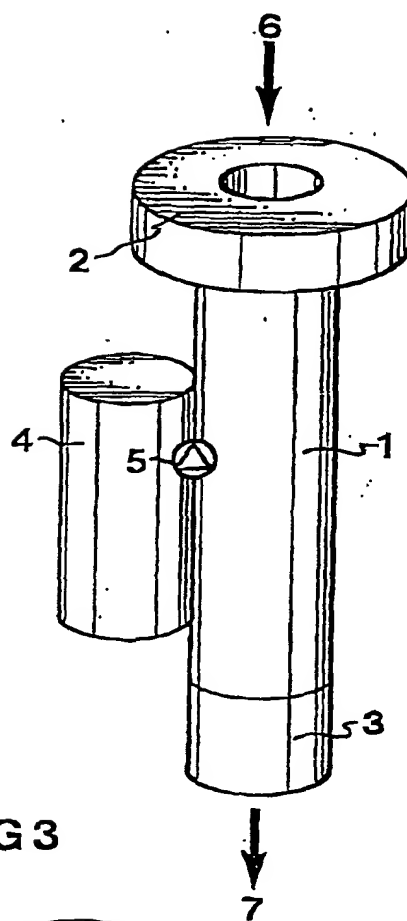


FIG3

